

X3



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 596 273 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93116251.5**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C23G 1/08, C25D 1/06**

22 Anmeldetag: **07.10.93**

30 Priorität: **02.11.92 DE 4237021**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.05.94 Patentblatt 94/19**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE**

71 Anmelder: **POLIGRAT GMBH**  
**Valentin-Linhof-Strasse 19**  
**D-81829 München(DE)**

72 Erfinder: **Abedian, Razmik**  
**St. Cajetanstrasse 5**  
**D-81669 München(DE)**  
Erfinder: **Piesslinger-Schweiger, Siegfried**  
**Kiebitzweg 5**  
**D-85591 Vaterstetten(DE)**

74 Vertreter: **Brandes, Jürgen, Dr. rer. nat.**  
**Wuesthoff & Wuesthoff**  
**Patent- und Rechtsanwälte**  
**Schweigerstrasse 2**  
**D-81541 München (DE)**

54 Mittel zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen und Chromstählen sowie Verwendung des Mittels.

57 Mittel zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen und Chromstählen, welche Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Mischungen und Fe(III)-Ionen enthält, wobei das Mittel zusätzlich Fluorborsäure enthält. Mit diesem Mittel gelingt es, Oberflächen von Chromnickelstählen und Chromstählen so zu beizen, daß unerwünschte Oxidbeläge, Verunreinigungen und Anlauffarben entfernt werden. Bei dem Mittel kann insbesondere auf Flußsäure bzw. Flußsäure neben Salpetersäure verzichtet werden.

EP 0 596 273 A1

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen und Chromstählen, welches Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Mischungen und Fe(III)-Ionen enthält. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung eines entsprechenden Mittels in einem elektrochemischen und/oder chemischen Verfahren zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen oder Nickelstählen.

Im Stand der Technik bekannte Beiz- und Reinigungsmittel für Chromnickel- und Chromstähle enthält gewöhnlich eine aktive Säure sowie eine inhibierende bzw. oxidierende Komponente. Als aktive Komponenten gelangen Schwefelsäure, Salzsäure und/oder Flußsäure zum Einsatz. Als inhibierende bzw. oxidierende Komponente dient in der Regel Salpetersäure.

Diese Mittel werden sowohl flüssig in Tauchbädern oder als Rieselbeizen als auch verdickt zu streich- oder sprühfähigen Pasten zur lokalen Schweißnahtbehandlung oder Behandlung großflächiger freistehender Werkstücke eingesetzt. Das Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen und Chromstählen ist die Voraussetzung für die gewünschte Korrosionsbeständigkeit dieser Werkstoffe.

Der Beizvorgang dient unter anderem dazu, Verunreinigungen durch Fremdmetalle (z. B. Ferritkontamination) zu beseitigen. Darüberhinaus geht es darum, in Folge einer Wärmebehandlung oder beim Schweißen entstandenen Zunder oder Anlauffarben sowie organische Verunreinigungen zu beheben und eine metallisch reine Oberfläche zu schaffen. Diese ist die Voraussetzung dafür, daß sich anschließend aus dem Chromgehalt der Legierung und dem Sauerstoff der Umgebung eine geschlossene, korrosionsbeständige Chromoxidschicht auf der Werkstückoberfläche ausbilden kann. Erst diese bildet die Grundlage für die gewünschte Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe.

Beizmittel nach dem Stand der Technik enthalten in der Regel Flußsäure als aktive und Salpetersäure als oxidierende Komponente. Die Salpetersäure inhibiert darüberhinaus den Angriff der Flußsäure auf die Metalloberfläche, so daß sich dieser Angriff überwiegend auf die Oxide und metallischen Verunreinigungen richtet und somit die Auflösung der Oxide gefördert wird.

Sowohl Flußsäure als auch Salpetersäure stellen bei ihrer Anwendung in Beizmitteln nach dem Stand der Technik eine besondere Gefährdung für Bedienungspersonal als auch die Umwelt dar. Deshalb ist deren Anwendung strengen gesetzlichen Auflagen hinsichtlich der Arbeitssicherheit aber auch der Umweltbelastungen unterworfen.

Es besteht ein steigendes Bedürfnis nach Chromstahl und Chromnickelstahl mit einer besonderen Korrosionsbeständigkeit. Diese Korrosionsbeständigkeit sollte aber durch ein Beizen erzielbar sein, bei dem sowohl die Gefährdung der Umwelt als auch des Bedienungspersonals minimiert wird.

Aus der DE-A-3 742 367 ist ein Beizmittel bekannt, in dem die Flußsäure durch Fluorkieselsäure ersetzt ist. Voraussetzung für die Wirksamkeit dieses Beizmittels ist aber ein Gehalt von 10 bis 30 Gew.-% Salpetersäure. Dieses Mittel weist zwar nicht die Giftigkeit der sonst im Stand der Technik verwendeten Beizmittel auf, jedoch ergeben sich beim Einsatz diverse Nachteile.

Bei der Anwendung dieses Mittels entstehen nämlich hochgiftige nitrose Gase, die eine sorgfältige Erfassung und Behandlung der Abluft sowie einen entsprechenden Schutz des Bedienungspersonals erforderlich machen. Darüberhinaus enthalten die beim Abspülen der gebeizten Oberflächen anfallenden Spülwässer neben Nitrat noch giftiges Nitrit, welches eine aufwendige Entgiftung/Entfernung im Rahmen der ordnungsgemäßen Behandlung der Abwässer erfordert.

Aus der US-A-947 067 ist ein Verfahren zum Beizen von Nickelkupferlegierungen bekannt. Bei diesem Beizverfahren werden neben Schwefelsäure Eisen(III)-Salze eingesetzt. Die verwendete Beizlösung aus einer freien Säure und dem Eisensalz bewirkt, daß die Oxide des Nickels und Kupfers von der Oberfläche des Metalls entfernt werden und zugleich die Ausfällung von Kupfer, welches sich von der Metalloberfläche abgelöst hat, durch Nickel verhindert wird.

Die EP-A-0 501 867 offenbart ein Verfahren zur Behandlung von Stählen, bei dem als Beizmittelbestandteile unter anderem Schwefelsäure oder Phosphorsäure zusammen mit Eisenionen vorgeschlagen werden. Bei dem Verfahren kommt es vor allem darauf an, das Redox-Potential des Behandlungsbades auf einem bestimmten Wert zu halten. Nach dem einzigen Ausführungsbeispiel wird als Säure Fluorwasserstoff mit einer Konzentration von 80 g/l verwendet.

Aus der EP-A-0 505 606 ist ein Verfahren zum Beizen von rostfreiem Stahl bekannt, in dem neben Schwefelsäure und Eisen<sup>3+</sup>-Ionen die HF-Konzentration mindestens 40 g/l betragen muß. Zusätzlich ist als Oxidationsmittel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erforderlich. Schließlich ist auch bei diesem Verfahren das Redox-Potential der Behandlungslösung auf einem bestimmten Wert zu halten.

Das Problem der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Mittel zum Beizen und/oder Reinigen von Metalloberflächen bereitzustellen, das die Umweltbelastungen und Gefährdungen durch die im Stand der Technik bekannten Mittel mit Salpetersäure und Flußsäure vermeidet bzw. vermindert.

Ein solches Mittel soll aber zugleich den Anforderungen an derartige Mittel beim Reinigen und Beizen genügen. Hierbei kommt es unter anderem darauf an, daß die Wirkung des Mittels sich weitgehend auf die

unerwünschten Oxidbeläge und Verunreinigungen richtet. Das Aussehen und die Struktur der metallischen Oberfläche soll dabei aber zugleich weitestgehend erhalten bleiben.

Dieses Problem wird durch ein Mittel zum Beizen von Oberflächen von Chromnickelstählen und Chromstählen, welches Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Mischungen und daneben Fe(III)-Ionen enthält, gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es zusätzlich Fluorborsäure enthält.

Bei diesem erfindungsgemäßen Mittel kann auf Salpetersäure sowie Flußsäure vollständig verzichtet werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Fe(III)-Ionen vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Salze mit einer Konzentration von bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%. Als wasserlösliche Salze eignen sich Eisen(III)-Sulfat, Eisen(III)-Citrat oder Eisen(III)-Acetylacetonat.

Die Fluorborsäure hat sich in wäßriger Lösung mit einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gew.-% bewährt. Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß mittels der Fluorborsäure eine schnellere und gründlichere Beizwirkung erzielt wird als mit Fluorkieselsäure.

Neben der Fluorborsäure können die erfindungsgemäßen Mittel aber auch Flußsäure (HF) in einer Konzentration von bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 0,4 Gew.-%, enthalten. Dabei stellt sich eine Verstärkung der Beizwirkung ein. Dies ist häufig insbesondere erforderlich bei Edelstählen mit höheren Anteilen an Nickel, Chrom, sowie Molybdän, da diese in der Regel schwerer lösliche Zunderschichten aufweisen. Da die Flußsäure hier aber nur in sehr geringen Konzentrationen verwendet wird, treten die Nachteile des Standes der Technik nicht im gleichen Maße wie dort auf. Insbesondere ist aber auch kein Zusatz von Salpetersäure erforderlich. Das Produkt ist somit gemäß Gefahrstoffverordnung ungiftig.

Üblicherweise enthält das Mittel zum Beizen und/oder Reinigen von Metalloberflächen eine Säure oder Säuren sowie deren Mischungen in Konzentrationen von 2 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 35 Gew.-%. Diese Säuren, neben der Schwefelsäure insbesondere Phosphorsäure und Amidosulfonsäure, dienen im wesentlichen zur Auflösung von Anlauffarben in Wärmeeinflußzonen und Zunderschichten im Schweißnahtbereich.

Daneben können weitere anorganische und/oder organische Säuren in den erfindungsgemäßen Mitteln zum Einsatz gelangen. Es hat sich eine wirkungsmäßige Verbesserung der Mittel gezeigt, wenn zusätzlich 0,1 bis 30 Gew.-% substituierte oder unsubstituierte Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Polycarbonsäuren verwendet werden. Von diesen Säuren gelangen vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% zum Einsatz. Bei den substituierten und unsubstituierten Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen handelt es sich beispielsweise um:

Zitronensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Gluconsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Essigsäure, Propan-säure, etc.

Darüberhinaus können aber auch Polycarbonsäuren wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure zum Einsatz gelangen. Weiterhin können Derivate der vorstehend genannten Säuren bzw. Polysäuren verwendet werden, so wie Hexansäurediamid und Bernsteinsäurediamid und deren Mischungen.

Weiterhin kann die Anwesenheit von Chelatbildnern die Beizwirkung erfindungsgemäßer Mittel verbessern. Als Chelatbildner können vorteilhaft Phosphonsäuren, insbesondere Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure oder Morpholinomethandiphosphonsäure, bevorzugt in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt werden.

Darüberhinaus können die erfindungsgemäßen Mittel ein Oxidationsmittel zur Autoxidation von Zunderschichten enthalten, bevorzugt sind diese Oxidationsmittel in Mengen von 1 bis 3 Gew.-%. Hierzu können erfindungsgemäß eine oder mehrere nitrosubstituierte aromatische Verbindungen mit einer oder mehreren NO<sub>2</sub>-Gruppen gebunden an den aromatischen Ringkern nebst einer wasserlöslichmachenden Gruppe, ebenfalls gebunden an einen aromatischen Kern, wie beispielsweise Natrium-m-Nitrobenzolsulfonat oder m-Nitrobenzolsulfonsäure verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können darüberhinaus die üblichen Mengen an Tensiden enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können sowohl flüssig als Tauch- und Rieselbeize aber auch verdickt durch ein geeignetes Verdickungsmittel wie Bariumsulfat, Aerosil, Luminsäure, etc. als streich- oder sprühfähige Beizpaste vorliegen. Die Mittel arbeiten besonders gut im Temperaturbereich von 10 °C bis 80 °C.

Typischerweise setzen sich die erfindungsgemäßen Mittel wie folgt zusammen:

15-35 Gew.-% Schwefelsäure oder Schwefelsäure/Phosphorsäuremischung

0,5-3 Gew.-% Eisen(III)-Salze

0,1-5,0 Gew.-% Fluorborsäure  
und gegebenenfalls

0,2-0,4 Gew.-% Flußsäure

Als weitere Bestandteile haben sich bewährt (jeweils einzeln oder in Kombination):

auf Stahl  
beizen  
(siehe Beip.)

ato

0,1-10 Gew.-% substituierte oder unsubstituierte Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder entsprechende Polycarbonsäuren

0,1-5 Gew.-% Chelatbildner

1-3 Gew.-% Oxidationsmittel

- 5 Als weitere Bestandteile können auch Tenside in Konzentrationen von 0,1-2 Gew.-% vorhanden sein. Der Rest (auf 100 Gew.-%) besteht dann gegebenenfalls aus weiteren starken Säuren - mindestens 10 Gew.-%, beispielsweise Phosphorsäure - und/oder an sich bekannten Verdickungsmitteln.

Gegenstand der Erfindung ist darüberhinaus die Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels in einem elektrochemischen und/oder chemischen Verfahren zum Beizen von Oberflächen von Chromnickelstählen und Chromstählen. Als besonders vorteilhaft hat sich herausgestellt, wenn in einem elektrochemischen Verfahren mit einer anodischen Stromdichte von 0,2 bis 30 A/dm<sup>2</sup> gearbeitet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere zur Entzunderung von metallischen Oberflächen eingesetzt werden, wobei sich weitere elektrochemische Behandlungsschritte wie zum Beispiel Elektropolieren anschließen können.

- 15 Die Erfindung stellt nun ein umweltschonendes und die Gesundheit weniger gefährdendes Mittel zum Beizen und/oder Reinigen von metallischen Oberflächen bereit. Als besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Mittels bzw. des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt sich, daß hinsichtlich der erforderlichen Beizwirkung eine deutliche Verkürzung der Beizzeit erhalten werden kann.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert.

- 20 In den folgenden Beispielen wurden jeweils 10 x 10 cm Edelstahlbleche, die über ihren Querschnitt eine Schweißnaht aufwiesen, mit unterschiedlichen Mitteln in unterschiedlicher Weise behandelt.

#### Beispiel 1

- 25 Es wurde ein Edelstahlblech mit einer Schweißnaht (10 x 10 cm) jeweils 20, 30 und 40 Minuten bei 23 °C in folgende Zusammensetzung eingetaucht:

#### Zusammensetzung

30	Phosphorsäure 85%ig	16,5	Gew. %
	Schwefelsäure 96%ig	31,0	Gew. %
	Eisen(III)-Sulfat	1,4	"
35	Amidosulfonsäure	1,0	"
	Butylglycol	2,0	"
	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	2,0	"
40	Tetrafluoroborsäure 100%ig	1,7	"
	Netzmittel	0,2	"
	Zitronensäure	0,5	"
45	Natriumsalz der <u>m-Nitrobenzolsulfonsäure</u>	1,8	"
	Wasser	41,9	"
	Summe	-----	
50		100,0	Gew. %

Es zeigte sich, daß sowohl die Schweißnaht als auch die Wärmeeinflußzone bereits nach 20 Minuten zunderfrei war.

- 55 Selbst bei einer 40minütigen Behandlung der metallischen Oberfläche wurde der Grundwerkstoff nicht angegriffen.

Unter gleichen Bedingungen wurden mit der folgenden Lösung identische Ergebnisse erhalten.

## Zusammensetzung 2

5	Phosphorsäure 85%ig	16,0	Gew. %
	Schwefelsäure 96%ig	32,0	"
	Eisen(III)-Sulfat	1,9	"
	Netzmittel	0,2	"
10	Butylglycol	3,0	"
	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	0,5	"
	Natriumsalz der m-Nitrobenzolsul-	2,3	"
15	fonsäure		
	Bernsteinsäurediamid	1,0	"
	Tetrafluorborsäure 100%ig	1,7	"
20	Wasser	41,4	"
		-----	
	Summe	100,0	Gew. %

## Beispiel 2

30 In die folgende Zusammensetzung wurden wiederum Edelstahlbleche (mit Schweißnaht) allerdings über 20 und 30 Minuten bei 40°C getaucht.

## Zusammensetzung 3

35	Phosphorsäure 85%ig	24,0	Gew. %
	Schwefelsäure 96%ig	18,0	"
	Amidosulfonsäure	3,0	"
40	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	3,0	"
	Butylglycol	1,0	"
	Natriumsalz der m-Nitrobenzolsul-		
45	fonsäure	2,0	"
	Eisen(III)-Sulfat	0,8	"
	Tetrafluoroborsäure 100%ig	1,7	"
50	Wasser	46,3	Gew. %
		-----	
		100,0	Gew. %

55 Auch bei diesem Beispiel zeigte sich, daß nach 20 Minuten die Schweißnaht und die Wärmeeinflußzone vollständig entzündet war. Trotz der höheren Temperatur von 40°C wurde hier der Grundwerkstoff auch nach 30 minütiger Behandlung kaum angegriffen.

Vergleichsbeispiel

Edelstahlbleche wie zuvor wurden mit einer Zusammensetzung gemäß der DE 37 42 367 A1 behandelt (Beispiel 1). Die Edelstahlbleche mit Schweißnaht wurden jeweils 30, 60, 120 und 180 Minuten bei 23 °C gebeizt.

Das Beizmittel gemäß dem Stand der Technik hatte folgende Zusammensetzung.

Salpetersäure (100 %)	18	Gew. %
Fluorkieselsäure (100 %)	6	"
Wasser	75,09	"
Tensid	0,01	"
Polysaccharid	0,90	"

Selbst nach 30 und nach 60 Minuten konnte noch deutlich Zunder auf der Schweißnaht und der Wärmeeinflußzone beobachtet werden. Auch eine 180minütige Behandlung mit dieser Lösung nach dem Stand der Technik ergab noch etwas Zunderreste und Verfärbungen auf der Schweißnaht und der Wärmeeinflußzone.

**Patentansprüche**

1. Mittel zum Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen und Chromstählen, welches Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Mischungen und Fe(III)-Ionen enthält, dadurch **gekennzeichnet**, daß es Fluorborsäure zusätzlich enthält.
2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Fe(III)-Ionen in Form wasserlöslicher Fe(III)-Salze mit einer Konzentration von bis zu 5 Gew.-% eingesetzt werden.
3. Mittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Fluorborsäure in wäßriger Lösung mit einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gew.-% vorliegt.
4. Mittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß es Flußsäure (HF) in einer Konzentration bis zu 0,5 Gew.-% enthält.
5. Mittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß es von 2 bis 70 Gew.-% Säure enthält.
6. Mittel gemäß Anspruch 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß es weitere anorganische und/oder organische Säuren enthält.
7. Mittel gemäß Anspruch 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß es 0,1 bis 30 Gew.-% substituierte oder unsubstituierte Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Polycarbonsäuren enthält.
8. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch **gekennzeichnet**, daß es ein Oxidationsmittel enthält.
9. Mittel gemäß Anspruch 8, dadurch **gekennzeichnet**, daß es als Oxidationsmittel eine oder mehrere nitrosubstituierte aromatische Verbindungen enthält.

10.- Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß es Chelatbildner enthält.

5 11. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch **gekennzeichnet**, daß es Tenside enthält.

12. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 11  
in einem elektrochemischen und/oder chemischen Verfahren zum Beizen der Oberfläche von Chrom-  
nickelstählen oder Nickelstählen.

10 13. Verwendung nach Anspruch 12, in einem elektrochemischen Verfahren, das mit einer anodischen  
Stromdichte von 0,2 bis 30 A/dm<sup>2</sup> arbeitet.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 6251

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	US-A-3 785 866 (FREY S. S.) * Spalte 5, Zeile 42 - Spalte 5, Zeile 52; Beispiel 10 *	1-5	C23G1/08 C25D1/06
A	--- DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-018613 & JP-A-61 276 999 (NIPPON STEEL) * Zusammenfassung *	12, 13	
A	--- GB-A-891 670 (THE ENGLISH ELECTRIC CO. LTD.) * Beispiel 3 *	12	
A, D	--- EP-A-0 505 606 (ITB S.R.L.) * Ansprüche 1, 4 *	1, 12	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 80 (C-409)(2527) 11. März 1987 & JP-A-61 235 581 (UYEMURA & CO) 20. Oktober 1986 * Zusammenfassung *	1, 12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C23G C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Beurachter DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25. Januar 1994	Prüfer Torfs, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			